

# PURIFICATION APPARATUS FOR HYDROGEN GAS TO BE SUPPLIED TO FUEL CELL

Publication number: JP2311302

Publication date: 1990-12-26

Inventor: FURUYA CHOICHI; ICHIKAWA KUNINOBU; WADA KO

Applicant: MITSUBISHI HEAVY IND LTD

Classification:

- international: B01D53/62; C01B3/56; C01B31/18; H01M8/06;  
B01D53/62; C01B3/00; C01B31/00; H01M8/06; (IPC1-7): B01D53/34; C01B3/56; C01B31/18; H01M8/06

- European: C01B3/56

Application number: JP19890130049 19890525

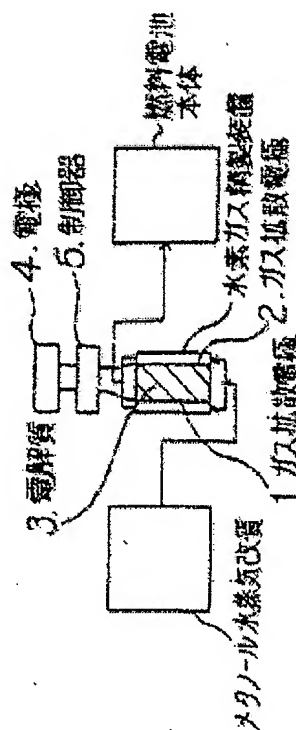
Priority number(s): JP19890130049 19890525

Report a data error here

## Abstract of JP2311302

**PURPOSE:** To remove trace carbon monoxide gas from hydrogen gas by sandwiching an electrolyte with a pair of gas diffusion electrodes capable of adsorbing CO, forming a hydrogen gas channel on the surface of the electrodes and intermittently applying electric potential to the electrodes.

**CONSTITUTION:** An electrolyte 3 is sandwiched with a pair of gas-diffusion electrodes 1, 2, and so gas channels are formed on two surfaces of the electrodes, hydrogen-rich gas is introduced from a methanol steam reformer to the channels to effect the removal of carbon monoxide and the reformed gas is supplied to the hydrogen electrode of the main body of the fuel cell. When abrupt voltage drop is detected by a voltmeter connected to the electrode pair, a power source-4 is connected to the electrodes and electric current is passed through the electrodes for a short time to easily regenerate the electrode. The carbon monoxide adsorbed to the positive electrode is subjected to electrolytic oxidation and converted into carbon dioxide harmless as a fuel cell raw material gas and desorbed. Hydrogen ion passed through the electrolyte membrane receives electron on the negative electrode and generates hydrogen. When carbon monoxide is adsorbed to the negative electrode up to almost saturated state, the negative electrode and the positive electrode are exchanged and electric current is passed in the similar manner to regenerate the porous electrodes.



## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-311302

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)12月26日

C 01 B 3/56  
B 01 D 53/34  
C 01 B 31/18  
H 01 M 8/06

135

Z 8216-4G  
A 6816-4D  
B 6345-4G  
R 9062-5H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑭ 発明の名称 燃料電池に供給する水素ガスの精製装置

⑯ 特 願 平1-130049

⑰ 出 願 平1(1989)5月25日

⑱ 発 明 者 古 屋 長 一 山梨県甲府市大手2丁目4番3-31号

⑲ 発 明 者 市 川 国 延 神奈川県相模原市田名3000番地 三菱重工業株式会社相模原製作所内

⑲ 発 明 者 和 田 香 神奈川県相模原市田名3000番地 三菱重工業株式会社相模原製作所内

⑳ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

燃料電池に供給する水素ガスの精製装置

## 2. 特許請求の範囲

(1) 水蒸気含有水素ガスから一酸化炭素を除去して燃料電池に供給するための、水素ガス精製装置において、一酸化炭素を吸着可能な2枚のガス拡散電極で電解質を挟み、該電極表面に水素ガス流路を設け、電極に対して間欠的に通電するための電源を設けたことを特徴とする水素ガス精製装置。

(2) アルカリ電解質をガス拡散電極で挟み、電極から脱離する二酸化炭素を上記アルカリ電解質に吸収させることを特徴とする請求項(1)記載の水素ガス精製装置。

(3) 2つの電極に電圧計を接続し、該電圧計の急激な電圧降下を検知し、上記電極に電源を接続して短時間通電させる制御手段を付設したことを特徴とする請求項(1)又は(2)記載の水素ガス精製装置。

## 3. 発明の詳細な説明

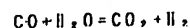
(産業上の利用分野)

本発明は、燃料電池に供給する水素ガスの精製装置に関し、特に、比較的低温で作動する固体高分子電解質型燃料電池に供給するために、微量の一酸化炭素を除去するのに適した水素ガス精製装置に関する。

(従来技術)

従来の固体高分子電解質型燃料電池では、水素及び一酸化炭素を含有するメタノール改質ガスに水蒸気を添加して、一酸化炭素シフト触媒と接触させることにより、一酸化炭素を二酸化炭素に転化してから燃料電池に供給し、発電する方式が採用されていた。

ここで、一酸化炭素シフト触媒反応は、次のような可逆反応である。



その際、残留一酸化炭素濃度は、反応温度が低いほど、また、反応圧力が高いほど、水蒸気/カーボン比が高いほど、低下させるこ

とができ、例えば、Fe-Cr系触媒を用い、反応温度を200℃、反応圧力を20atm、水蒸気/カーボン比を4として一酸化炭素シフト触媒反応を行えば、残留一酸化炭素濃度を約0.1% (1000ppm)とすることもできるが、小型の燃料電池装置にまとめことを前提にすると、種々の制約があるため、水素ガス精製装置の一酸化炭素除去性能は、現実的には1%前後に限界である。

(発明が解決しようとする課題)

一方、100℃前後で動作する固体高分子電解質膜を用いる燃料電池では、ガス拡散電極が水素ガス中の一酸化炭素により被毒され、発電性能を低下させる。これを防止するためには、水素ガス中の一酸化炭素濃度を10ppm以下に抑える必要がある。

しかし、上記の一酸化炭素シフト触媒反応法では、一酸化炭素濃度を十分に低下させることができず、このような微量の一酸化炭素を除去するのに適した方法が他になかった。

-3-

なお、上記ガス拡散電極は、白金族金属、白金族金属の合金、例えば、Pt-Sn等、白金族金属の酸化物、若しくはそれらを組み合わせて公知の方法で作ることができる。

(作用)

第1図は本発明の水素ガス精製装置の概念図である。ガス拡散電極1及び2で電解質3を挟み、2つの電極の表面にガス流路を設け、メタノール水蒸気改質装置からの水素リッチガスを導入し、一酸化炭素を除去した後、燃料電池本体の水素極に供給される。

一酸化炭素を吸着したガス拡散電極は、2つの電極に接続された電圧計で急激な電圧降下を検知したときに、これに対応して上記電極に電源4を接続して短時間通電し、容易に電極の再生を行うことができる。なお、処理条件に大きな変動がないときには、上記の電圧計によらず、定期的な通電により再生することも可能である。これらの通電の切り換えは、制御器5による。

-5-

本発明は、上記の問題点を解消し、微量の一酸化炭素を除去することのできる水素ガス精製装置を提供しようとするものである。

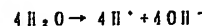
(課題を解決するための手段)

本発明は、水蒸気含有水素ガスから一酸化炭素を除去して燃料電池に供給するための、水素ガス精製装置において、一酸化炭素を吸着可能な2枚のガス拡散電極で電解質を挟み、該電極表面に水素ガス流路を設け、電極に対して間欠的に通電するための電源を設けたことを特徴とする水素ガス精製装置である。

上記電解質は、燃料電池本体に組み込む固体高分子電解質膜やイオン交換膜を用いることもできるが、硫酸やリン酸等の液体電解質を用いることも可能である。液体電解質の中で、水酸化カリウムのようなアルカリ電解質を用いるときには、水素ガス精製装置の脱着時に電解酸化により発生する二酸化炭素をアルカリ電解質に吸収させることができるので、アルカリ燃料電池に組み込むのに適している。

-4-

通電により、電極表面では、次の反応が起こる。



正極： $CO + 2OH^- \rightarrow CO_2 + H_2O + 2e^-$

負極： $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

このように、正極では吸着した一酸化炭素は電解酸化されて、燃料電池原料ガスとして無害な二酸化炭素に転化して脱離される。その際、水素イオンは電解質膜を通過し、負極で電子を受けとり水素を発生する。次に、負極に一酸化炭素が飽和に近く吸着すると、負極と正極とを切り換えて、同様に通電し多孔質電極の再生を行う。

通電の条件は、水素ガス精製装置の構成により異なるが、およそ5~10分間隔で0.5~1.5A/cm<sup>2</sup>、0.6~0.8Vで1~2秒通電することが好ましい。

第2、3図は本発明の水素ガス精製装置の内部構造を具体的に示した図である。

第2図は、平板状電極を用いた水素ガス精

製装置の斜視図であり、平板状の正極1と負極2で電解質3を挟み、両方の電極表面に装置ケース7により、水素ガス流路6を形成する。電極は制御器5を介して電源4と接続される。なお、上記の装置を積層し、処理ガスを並列的に流すことにより、処理量を増加させることも可能である。

第3図は、円筒状電極を用いた水素ガス精製装置本体の概念図であって、円筒状のガス拡散電極1, 2を同軸的に配置し、その間に電解質3を配置し、上記電極1とその外側の装置ケース7との間隙、及び、上記電極2の内側を水素ガス流路6としたものである。

#### (実施例)

第2図の水素ガス精製装置を用いて、メタノール水蒸気改質ガスから一酸化炭素を除去して、燃料電池用水素ガスを製造した。水素ガス精製装置のガス拡散電極は、白金触媒を $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 担持した有効面積 $121\text{cm}^2$ で、厚さ $0.5\text{mm}$ のガス拡散電極を用い、電解質はデュボ

ン製のナフィオン117(登録商標)を用いた。水蒸気改質ガスの組成は、水素 $68\text{mol}\%$ 、水 $10\text{mol}\%$ 、二酸化炭素 $22\text{mol}\%$ 、一酸化炭素 $100\text{ppm}$ であり、ガスの温度は $150^\circ\text{C}$ で供給速度を $1.0\text{mol}/\text{min}$ に調節して、該水蒸気改質ガスを60分間流した。

その間に得た精製ガスの一酸化炭素濃度は、 $10\text{ppm}$ まで低下させることができた。その間に、10分間隔で上記電極を電源に正負交互に接続し、 $60\text{A}$ 、 $0.8\text{V}$ で2秒間通電した。なお、この再生のための通電に要した電力は燃料電池の発電量の $1\%$ 以下という僅かなものであった。

#### (発明の効果)

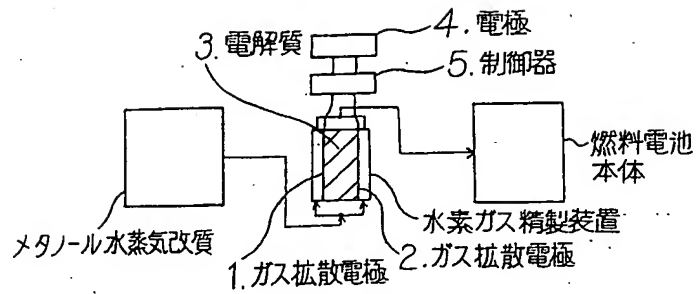
本発明は、上記の構成を採用することにより、残留一酸化炭素濃度を $10\text{ppm}$ 以下とする水素ガスの製造が容易となった。また、メタノール水蒸気改質ガスから一酸化炭素を除去するのに適したものであり、かつ、 $100^\circ\text{C}$ 前後で動作する燃料電池装置への組み込みに適

のである。また、装置構造を極めて簡単にすることができ、メタノール水蒸気改質装置との整合性もよいところから、燃料電池装置の小型化に大きく寄与するものである。さらに、アルカリ電解質を用いるときには、電極から脱離する二酸化炭素を該アルカリ電解質に吸収させることができるので、アルカリ燃料電池に適用することもできる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の水素ガス精製装置の概念図であり、第2及び3図は第1図の水素ガス精製装置の具体的な構造を示した斜視図である。

第 1 図



第 3 図

第 2 図

